

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61031454 A**

(43) Date of publication of application: **13.02.86**

(51) Int. Cl.
C08L 61/06
C08K 13/02
C09D 3/54
C09D 5/24
H05K 3/12

(21) Application number: **59152532**

(22) Date of filing: **23.07.84**

(71) Applicant: **TATSUTA ELECTRIC
WIRE & CABLE CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAYA FUMIO
WAKITA SHINICHI
MURAKAMI HISATOSHI**

(54) **ELECTRICALLY-CONDUCTIVE COPPER PASTE
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: A composition which is applied to a circuit board by screen printing and cured to show electrical conductivity in a good state for a long period, obtained by blending a mixture of a resol type phenolic resin and a butylphenolic resin with copper powder, an unsaturated fatty acid or its alkali metal salt.

CONSTITUTION: 100pts.wt. copper powder is blended with 15W45pts.wt. mixture of a resol type phenolic resin and p-tert-butylphenolic resin (in a weight ratio of 65:35W97:3), and 0.5W7pts.wt. unsaturated fatty acid or its alkali metal salt. The butylphenolic resin used has ≤ 50 polymerization degree. Oleic acid or linoleic acid is preferable as the unsaturated fatty acid.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-31454

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月13日

C 08 L 61/06
 C 08 K 13/02
 C 09 D 3/54
 5/24
 H 05 K 3/12

6946-4J
 6681-4J
 6516-4J
 6516-4J
 7216-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性銅ペースト組成物

⑯ 特 願 昭59-152532

⑰ 出 願 昭59(1984)7月23日

⑱ 発 明 者 仲 谷 二 三 雄 東大阪市岩田町2丁目3番1号 タツタ電線株式会社内
 ⑱ 発 明 者 脇 田 真 一 東大阪市岩田町2丁目3番1号 タツタ電線株式会社内
 ⑱ 発 明 者 村 上 久 敏 東大阪市岩田町2丁目3番1号 タツタ電線株式会社内
 ⑲ 出 願 人 タツタ電線株式会社 東大阪市岩田町2丁目3番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太

明 細 書

[産業上の利用分野]

1 発明の名称

導電性銅ペースト組成物

2 特許請求の範囲

- 1 銅粉末100重量部に対してレゾール型フェノール樹脂とp-tert-ブチルフェノール樹脂との混合物15~45重量部および不飽和脂肪酸またはそのアルカリ金属塩0.5~7重量部を配合してなる導電性銅ペースト組成物。
- 2 レゾール型フェノール樹脂とp-tert-ブチルフェノール樹脂との重量混合比が、85:35~97:3である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 3 p-tert-ブチルフェノール樹脂の重合度が50以下である特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は長期にわたって良好な導電性を有する導電性銅ペースト組成物に関し、より詳しくは、紙・フェノール樹脂基板やガラス・エポキシ樹脂基板などの回路基板上に、スクリーン印刷で塗布後加熱硬化することで、長期間にわたって良好な導電性を有する回路基板用の導体に適した導電性ペースト組成物に関する。

[従来の技術]

導電性銅ペースト(以下銅ペーストという)は高価な導電性銀ペースト(以下銀ペーストという)に替わる回路基板用の導体として注目されている。かかる銅ペーストとして銅粉末にフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂をバインダーとするペースト組成物があるが、本質的に銅が銀よりも酸化されやすいため、銀ペーストに比べて安価である反面、銅ペーストには長期にわたる導電性の維持という面に問題がある。

そのような酸化に対する改善策として、銅ペーストに対しアントラセン誘導体を加えること

が提案されているが、充分な導電性と導電性の長期安定性がえられていない。

また、同じく酸化に対する改善策として銅ペーストに対し、有機チタン化合物を加えることが提案されているが、有機チタン化合物自体の安定性に問題があり、これとても充分な導電性と導電性の長期安定性がえられていない。

【発明が解決しようとする問題点】

このように、従来の銅ペースト組成物では銀ペーストに代替しうる性能を有するものはなく、回路基板の導体に用いるには未だ不十分なものである。

本発明はかかる問題点を、特定の混合物を特定量配合することにより解決したものである。

本発明の目的は、印刷性を損なうことなく長期間安定に導電性を維持することのできる銅ペースト組成物を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、銅粉末100部(重量部、以下同様)に対して レゾール型フェノール樹脂とp-tert-

ブチルフェノール樹脂との混合物15~45部および不飽和脂肪酸またはそのアルカリ金属塩0.5~7部を配合してなる銅ペースト組成物に関する。

【作用および実施例】

本発明に用いる銅粉末はデンドライト(樹脂状銅粉)の形状のものが好ましく、平均粒径としては2~20 μ mのものが好ましい。具体例としては、たとえば福田金属箔粉工業特製の電界銅粉末(CE1110A)、三井金属鉱業特製のMF-D3などがあげられる。

本発明の銅ペースト組成物においては、レゾール型フェノール樹脂とp-tert-ブチルフェノール樹脂との混合物(以下、特定のバインダーという)が、バインダーとして作用すると共に、長期の導電性の維持のために有効に作用する。

レゾール型フェノール樹脂としては通常のもので使用できる。p-tert-ブチルフェノール樹脂は、p-tert-ブチルフェノールとホルマリンとをアルカリ性触媒の存在下で加熱重合してえ

-3-

られるものであり、その重合度は50以下のものを使用することが好ましい。重合度が50を超えるものを使用するにあいには、えられた銅ペースト組成物の加熱硬化時にレゾール型フェノール樹脂の三次元網目構造の形成を阻害し、銅粉間の接触がえられず導電性を低下させる原因となる。

本発明における特定のバインダーの配合割合は銅粉末100部に対して15~45部、好ましくは20~40部であり、15部未満のばあいにはバインダーの絶対量が不足してえられる組成物の流動性があるくなり、印刷性が低下すると共に加熱硬化時に銅粉末が酸化されやすくなり導電性の低下をまねく。バインダーの量が45部を超えると逆には銅粉末の絶対量が不足し、回路を形成するのに必要な導電性がえられない。

本発明における特定のバインダー中のレゾール型フェノール樹脂とp-tert-ブチルフェノール樹脂とは、レゾール型フェノール樹脂65~97%(重量%)、以下同様)およびp-tert-ブチルフェ

-5-

-4-

ノール樹脂35~3%となるように混合するのが好ましい。p-tert-ブチルフェノール樹脂が35%を超えるときは、加熱硬化後の塗膜が脆くなると共にレゾール型フェノール樹脂の三次元網目構造の形成を阻害し、銅粉末間の接触がえられず、導電性の低下をきたす。3%未満のばあいは加熱硬化直後の導電性にはとくに問題はないが、経時的に大きく導電性が低下してしまい、長期の使用に耐えられない。

本発明に用いられる不飽和脂肪酸またはそのアルカリ金属塩は、弱還元剤として作用して銅粉の酸化を防止することにより導電性の維持に寄与すると共に、銅粉の表面に吸着されて銅粉の分散を促進して導電性の良好な塗膜を与える。好ましい不飽和脂肪酸としては、たとえばオレイン酸、リノール酸などがあげられ、そのアルカリ金属塩としてはたとえばナトリウム塩、カリウム塩などがあげられる。また、不飽和脂肪酸を60%以上含有するような、たとえば大豆油、ゴマ油、オリーブ油、サフラワー油などの植物油

-6-

油を用いることも可能である。添加量は銅粉末100部に対して0.5～7部、好ましくは2～6部である。0.5部未満のばあいはいんダー中での銅粉末の分散がわるく導電性を低下させ、7部を超えるばあいは添加量に見合う分散性の向上がえられないばかりではなく、えられる塗膜の導電性が低下してしまう。

本発明の銅ペースト組成物は、前記銅粉末、特定のバインダーおよび不飽和脂肪酸またはそのアルカリ金属塩を混合し混練することにより容易にえられる。なお、所望により従来使用されている還元剤を配合してもよい。

本発明の銅ペースト組成物を用いて回路基板を作製する方法は、従来と同様の方法が使用できる。たとえば銅ペースト組成物を紙・フェノール樹脂基板やガラス・エポキシ樹脂基板などのスクリーン印刷法により塗布したのち加熱硬化させればよい。

つぎに本発明の組成物を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定され

るものではない。

実施例 1～12

平均粒径 $3\mu\text{m}$ の電界銅粉(福田金属箔粉工業製のCE1110A)、レゾール型フェノール樹脂(郡栄化学製のPL2211、樹脂濃度58%)、p-tert-ブチルフェノール樹脂および不飽和脂肪酸またはそのアルカリ金属塩を第1表に示す組成となるように混合混練し、ペースト組成物を調製した。

なお第1表中のp-tert-ブチルフェノール樹脂(I)は重合度が50以下のものである。

えられた各ペースト組成物をガラス・エポキシ樹脂基板上の電極(80mm間隔)間に帯状(幅2mm、厚さ35～45 μm)にスクリーン印刷し、150℃×60分間で加熱硬化させて導体を形成し、デジタルマルチメータを用いて体積固有抵抗率を測定した。さらに長期使用に耐えうる導電性がえられるか否かを確認するために、つぎの2種類の酸化促進試験を行ない、体積固有抵抗の変化率(以下、抵抗変化率という)を測定した。

-7-

湿潤試験 : 40℃×95%RHで500時間

加熱試験 : 100℃×500時間

結果を第1表に示す。

なお、体積固有抵抗率および抵抗の変化率の算出式をつぎに示す。

$$\text{体積固有抵抗率}(\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{R \times t \times W}{L}$$

R:電極間の抵抗値(Ω)

t:塗膜の厚さ(cm)

W:塗膜の幅(cm)

L:電極間の距離(cm)

$$\text{抵抗変化率}(\%) = \frac{R_{500} - R_0}{R_0} \times 100$$

R₀:試験前の塗膜の抵抗値(Ω)

R₅₀₀:500時間後の湿潤または加熱試験後の抵抗値(Ω)

さらに各組成物の印刷性を調べた。結果を第1表に示す。判定基準はつぎのとおりである。

○:良好な印刷性を有するもの

△:一応印刷可能なもの

-9-

-8-

×:印刷不可能なもの

[以下余白]

第 1 表

実施例 番号	導 電 性 銅 ペ ー ス ト 組 成 物 (重 量 部)						体積固有 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	湿潤試験の 抵抗変化率 (%)	加熱試験の 抵抗変化率 (%)	印 刷 性
	銅粉末	バ イ ン デ ー			不 飽 和 脂 肪 酸					
		レゾール型フ ェノール樹脂	p-tert-ブチルフ ェノール樹脂(I)	レゾール型 / p-tert-ブ フェノール樹脂 / チルフェ ノール樹脂	オレイン酸	リノール酸 ナトリウム				
1	100	14.5	0.5	97/3	0.5	—	5.4×10^{-4}	47	18	○
2	"	12	3	80/20	0.5	—	5.7×10^{-4}	42	16	○
3	"	10	5	67/33	—	0.5	5.5×10^{-4}	43	15	○
4	"	19	1	95/5	3	—	1.9×10^{-4}	34	15	○
5	"	17	3	85/15	—	3	2.2×10^{-4}	32	14	○
6	"	13	7	65/35	3	—	2.3×10^{-4}	36	15	○
7	"	29	1	97/3	5	—	1.3×10^{-4}	33	13	○
8	"	24	6	80/20	5	—	1.4×10^{-4}	33	14	○
9	"	20	10	67/33	5	—	1.3×10^{-4}	31	14	○
10	"	35	5	97/3	7	—	2.7×10^{-4}	36	13	○
11	"	38	7	84/16	7	—	2.7×10^{-4}	34	14	○
12	"	30	15	67/33	—	7	2.8×10^{-4}	37	13	○

-11-

比較例 1 ~ 8

第 2 表に示す組成のペースト組成物を調製し、実施例 1 と同様に基板上に導体を形成したのち体積固有抵抗率、湿潤試験後の抵抗変化率および加熱試験後の抵抗変化率を測定し、さらに印刷性も調べた。結果を第 2 表に示す。

なお、第 2 表中の p-tert-ブチルフェノール樹脂(Ⅱ)は重合度 50 を超えるものを 30% 含むものである。

従来例 1

銅粉末 100 部、レゾール型フェノール樹脂 25 部、オレイン酸 4 部および有機チタン化合物 0.6 部よりなる従来銅ペースト組成物を調製し、実施例 1 と同様にして体積固有抵抗率、湿潤試験後の抵抗変化率、加熱試験後の抵抗変化率および印刷性を調べた。結果を第 2 表に示す。

なお、有機チタン化合物としてテトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス[ジ(トリデシル)]ホスファイトチタネートを用いた。

従来例 2

銅粉末 100 部、レゾール型フェノール樹脂 25 部および還元剤としてアントラセン 1.25 部よりなる従来銅ペースト組成物を調製し、実施例 1 と同様にして体積固有抵抗率、湿潤試験後の抵抗変化率、加熱試験後の抵抗変化率および印刷性を調べた。結果を第 2 表に示す。

[以下余白]

第 2 表

比較例 番号	導 電 性 銅 ペ ー ス ト 組 成 物 (重 量 部)							体積固有 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	湿潤試験の 抵抗変化率 (%)	加熱試験の 抵抗変化率 (%)	印 刷 性
	銅粉末	バ イ ン ダ ー				不飽和脂肪 酸 (オレイン酸)	その他の配合物				
		レゾール型フ ェノール樹脂	p-tert-ブチル フェノール樹脂 (I)	(II)	レゾール型 p-tert-ブ チルフェ ノール樹脂						
1	100	15	—	—	100/0	0.5	—	4.9×10^{-4}	> 1000	> 500	△
2	"	30	—	—	100/0	5	—	1.4×10^{-4}	154	82	○
3	"	24	—	8	80/20	5	—	9.7×10^{-5}	> 1000	> 500	○
4	"	35	15	—	70/30	5	—	1.2×10^{-5}	> 1000	> 500	○
5	"	20	20	—	50/50	4	—	3.3×10^{-4}	411	195	○
6	"	17	3	—	85/15	0.1	—	5.8×10^{-5}	> 1000	> 500	○
7	"	17	3	—	85/15	8	—	4.6×10^{-4}	378	158	○
8	"	10	3	—	100/13	5	—	1.5×10^{-5}	> 1000	> 500	×
従来例 1	100	25	—	—	100/0	4	有機チタン化 合物 (0.8)	3.5×10^{-4}	150	350	○
従来例 2	100	25	—	—	100/0	—	アントラセン (1.25)	1×10^{-5}	400	51	○

-14-

【効果】

試験後抵抗変化率のいずれにおいても劣っている。

第1表と第2表の結果を比較すれば明らかのごとく、本発明の組成物においてはp-tert-ブチルフェノール樹脂を配合することにより印刷性を損なうことなく長期使用に耐えうる導体がえられ、またその効果はp-tert-ブチルフェノール樹脂の重合度が50以下のばあいにとくに顕著に奏され、さらにレゾール型フェノール樹脂とp-tert-ブチルフェノール樹脂の混合割合が85:35~97:3の範囲内ですぐれていることがわかる。また銅粉末に対する特定のバインダーおよび不飽和脂肪酸の量が本発明の範囲内にあるときに、とくにすぐれた導電性と導電性の長期安定性がえられることも明らかである。

一方、有機チタン化合物を配合してなる従来例の銅ペースト(従来例1)は、湿潤試験および加熱試験の結果から明らかなように長期使用に充分耐えうるものではなく、またアントラセンを配合してなる従来例の銅ペースト(従来例2)は初期の体積固有抵抗率、湿潤試験後および加熱試

特許出願人 タツタ電線株式会社

代理人 弁理士 朝日奈宗太

